

(82)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-103407

(43)Date of publication of application : 30.04.1991

(51)Int.Cl.

C08F 10/00

C08F 4/646

(21)Application number : 01-240256

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing :

18.09.1989

(72)Inventor : MATSUMOTO JUNICHI

ASAHI SATOSHI

(54) PREPARATION OF OLEFINIC POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To profitably provide the subject polymer such as PE or PP in a greatly high catalytic activity state by polymerizing an olefin in the presence of a catalyst comprising a specific aluminosilicate and a group IV transition metal compound as main components.

CONSTITUTION: An olefin is polymerized in the presence of a catalyst to provide the objective polymer, the catalyst comprising (A) an aluminosilicate prepared by the reaction of normal alkyl aluminum [preferably a compound of formula I (R1 and R2 are 1-20C normal alkyl; R3 is 1-20C normal alkyl, halogen or H)], a branched alkyl aluminum [preferably a

compound of formula II (R4 and R5 are 3-20C branched alkyl; R6 is 3-20C branched

A₁ R¹ R² R³

A₂ R⁴ R⁵ R⁶

R¹ R² M R³ R⁴

alkyl, halogen or H)] and water and (B) a group IV transition metal compound {preferably a compound of formula III [R7 is (substituted) cyclopentadienyl; R8 is R7, 1-20C alkyl, H, etc.; R9 and R10 are 1-20C alkoxy, 1-20C alkyl, H, etc.; M is Ti, Zr or Hf]} as main components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-103407

⑬ Int.Cl.³

C 08 F 10/00
4/646

識別記号

MFG

庁内整理番号

7167-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)4月30日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン系重合体の製造法

⑯ 特 願 平1-240256

⑰ 出 願 平1(1989)9月18日

⑱ 発 明 者 松 本 淳 一 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
⑲ 発 明 者 朝 日 敏 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
⑳ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 大 谷 保

明 細 書

1. 発明の名称

オレフィン系重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) オレフィンを触媒の存在下で重合してオレフィン系重合体を製造するにあたり、(A)ノルマルアルキルアルミニウム、分岐アルキルアルミニウム及び水を反応させて得られるアルミノキサン及び(B)周期律表第IV族遷移金属化合物を主成分とする触媒を用いることを特徴とするオレフィン系重合体の製造法。

(2) ノルマルアルキルアルミニウムが、

一般式 $A \text{ } \& R^1 R^2 R^3$

〔式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素数1～20のノルマルアルキル基を示し、 R^3 は炭素数1～20のノルマルアルキル基、ハロゲンあるいは水素を示す。〕

で表わされるものであり、分岐アルキルアルミニウムが

一般式 $A \text{ } \& R^1 R^2 R^3$

〔式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ炭素数3～20の分岐アルキル基を示し、 R^6 は炭素数3～20の分岐アルキル基、ハロゲンあるいは水素を示す。〕

で表わされるものである請求項1記載の製造法。

(3) 周期律表第IV族遷移金属化合物が、

一般式 $R^4 R^5 M R^6 R^7$

〔式中、 R^4 はシクロペンタジエニル基あるいは炭素数1～20のアルキル基で置換されたシクロペンタジエニル基を示し、 R^5 はシクロペンタジエニル基、炭素数1～20のアルキル基で置換されたシクロペンタジエニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲンあるいは水素を示し、 R^6 及び R^7 はそれぞれ炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲンあるいは水素を示す。また、 M はチタン、ジルコニウムあるいはハフニウムを示す。〕

で表わされるものである請求項1記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はオレフィン系重合体の製造法に関し、詳しくは特定のアルミノキサンを含む触媒を用いることによって、高い重合活性にてオレフィン系重合体を効率よく製造する方法に関する。

(従来技術及び発明が解決しようとする課題)

従来から、アルミノキサンを用いたオレフィンの重合法が、特開昭58-19309号公報を始めとして数多く提案されている。しかし、ここに開示されている重合法は、高価なアルミノキサンを大量に使用する必要がある。そのためアルミノキサンの使用量を低減する目的で、重合時に有機アルミニウムを添加(特開昭63-178108号公報)したり、二種のアルミノキサンを用いる方法(特開昭63-130601号公報)などが提案されている。

しかしながら、これらの方法は、未だアルミノキサン触媒あるいはアルミノキサンと有機アルミニウムとからなる触媒の重合性能を十分に引き出

しておらず、触媒活性が不十分であった。

そのほか、特開昭60-130604号公報、同60-245604号公報、同60-245605号公報、同60-260602号公報、同63-175004号公報、同61-221208号公報などにも、アルミノキサンを含む触媒を用いてオレフィンを重合する方法が示されているが、いずれもその触媒活性が充分でないという欠点がある。

そこで本発明者らは、上記従来の方法の欠点を克服し、高い重合活性で効率よくオレフィン系重合体を製造する方法を開発すべく、鋭意研究を重ねた。その結果、触媒の一成分として用いるアルミノキサンとして、ノルマルアルキルアルミニウムと分岐アルキルアルミニウムとを水と反応させて得られたものを充当することによって、上記目的が達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

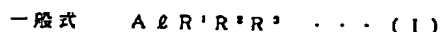
(課題を解決するための手段)

すなわち本発明は、オレフィンを触媒の存在下

で重合してオレフィン系重合体を製造するにあたり、(A)ノルマルアルキルアルミニウム、分岐アルキルアルミニウム及び水を反応させて得られるアルミノキサン及び(B)周期律表第IV族遷移金属化合物を主成分とする触媒を用いることを特徴とするオレフィン系重合体の製造法を提供するものである。

本発明の方法に用いる触媒は、上記の(A)及び(B)成分を主成分とするものである。ここで(A)成分として用いられるアルミノキサンは、ノルマルアルキルアルミニウム、分岐アルキルアルミニウム及び水を反応させることによって得られる。このアルミノキサンを調製するために用いられるノルマルアルキルアルミニウムや分岐アルキルアルミニウムには、様々なものが挙げられる。

ノルマルアルキルアルミニウムの好ましい例としては、

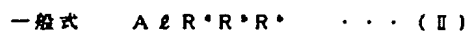


[式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素数1~20のノルマルアルキル基を示し、 R^3 は炭素数

1~20のノルマルアルキル基、ハロゲンあるいは水素を示す。]

で表わされるものであり、さらに具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリノルマルペンチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルヘプチルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジノルマルプロピルアルミニウムクロリド、ジノルマルブチルアルミニウムクロリドなどを好適なものとしてあげることができる。

また、分岐アルキルアルミニウムの好ましい例としては、



[式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ炭素数3~20の分岐アルキル基を示し、 R^6 は炭素数3~

20の分岐アルキル基、ハロゲンあるいは水素を示す。)

で表わされるものであり、さらに具体的には、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、イソブチルアルミニウムセスキクロリド、トリイソペンチルアルミニウム、トリ(2-メチルペンチル)アルミニウム、トリ(2-メチルヘキシル)アルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウムなどを好適なものとしてあげることができる。

(A)成分であるアルミノキサンを調製するにあたって、ノルマルアルキルアルミニウムと分岐アルキルアルミニウムとは、様々な割合で使用できるが、一般にはノルマルアルキルアルミニウム：分岐アルキルアルミニウム＝90：10～10：90(モル比)、好ましくは75：25～25：75(モル比)の割合で併用する。分岐アルキルアルミニウムの割合が大きすぎると、得られるア

ルミノキサンが重合溶媒である炭化水素溶媒に対して不溶性となり、十分な活性が発現しない。逆に、分岐アルキルアルミニウムの割合が小さいと、ノルマルアルキルアルミニウムの使用量が多くなって経済的に不利になると同時に、活性の向上も不充分となる。

本発明における触媒の(A)成分は、上述した如くノルマルアルキルアルミニウム及び分岐アルキルアルミニウムと水との反応生成物であるが、ここで水としては、通常の水、氷又は各種の含水化合物、例えば溶媒飽和水、無機物の吸着水あるいは $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等の金属塩含有結晶水等が充当される。

ノルマルアルキルアルミニウム及び分岐アルキルアルミニウムと水との反応生成物であるアルミノキサンは、種々の方法により調製することができ、例えば、①ノルマルアルキルアルミニウム及び分岐アルキルアルミニウムを有機溶剤(例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、エ

チルベンゼンなどの芳香族炭化水素)に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初ノルマルアルキルアルミニウム及び分岐アルキルアルミニウムを加えておき、後に水を添加する方法、また③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水をノルマルアルキルアルミニウム及び分岐アルキルアルミニウムと反応させる方法、さらには④上記①～③において、ノルマルアルキルアルミニウム及び分岐アルキルアルミニウムのいずれか一方を、水(結晶水など)と反応させ、しかる後に他方のアルキルアルミニウムを加えて反応させる方法などがある。

次に、本発明に用いる触媒の(B)成分である周期律表第IV族遷移金属化合物については、様々なものがあるが、好適なものとしては、



(式中、 R^1 はシクロペンタジエニル基あるいは炭素数1～20のアルキル基で置換されたシクロペンタジエニル基を示し、 R^2 はシクロペンタジエニル基、炭素数1～20のアル

キル基で置換されたシクロペンタジエニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲンあるいは水素を示し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲンあるいは水素を示す。また、Mはチタン、ジルコニウムあるいはハフニウムを示す。)

で表わされるものが挙げられる。ここで、Mがチタンである化合物としては、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、シクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、シクロペンタジエニルチタニウムトリエトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリエトキシド、ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド、ビスシクロペンタジエニルチタニウムハイドライドクロリド、ビスシクロペンタジエニルチタニウムジハイドライド、

ビスシクロペンタジエニルチタニウムジメチル、ビスシクロペンタジエニルチタニウムジメトキシド、ビスシクロペンタジエニルチタニウムジエトキシド、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムハイドライドクロリド、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムジハイドライド、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムジメチル、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムジメトキシドなどがある。

さらに、Mがジルコニウムあるいはハフニウムである化合物についても、上記と同様の化合物があげられる。

本発明の方法に用いる触媒は、基本的には上記(A)及び(B)成分より構成されるが、所望により他の成分を配合することもできる。

本発明の方法において、反応原料として用いるオレフィンの種類は、各種のものがあるが、通常はエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペン

テン等の炭素数2~20の α -オレフィン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン等の炭素数3~28の環状オレフィン、ブタジエン、イソブレン等の炭素数4~20のジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン等の炭素数4~28の環状ジエン等があり、これらを単独であるいは複数組み合わせる用いる。

上記反応原料及び触媒を用いて、本発明の方法を実施するにあたっては、その条件は特に制限はなく、通常の手法にしたがって行えばよい。

例えば、重合は塊状で行ってもよく、またペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素やシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒中で行ってもよい。重合温度は状況に応じて適宜選定すればよいが、一般には0~90℃、好ましくは20~70℃の範囲である。

また、触媒を使用するにあたって、触媒中の(A)成分と(B)成分との割合は、アルミノキサン中のアルミニウム原子と遷移金属化合物中の

遷移金属原子との比、すなわちアルミニウム原子/遷移金属原子として1~10⁴(モル比)、好ましくは10~10⁴(モル比)である。

【実施例】

次に、本発明を実施例および比較例によりさらに詳しく説明する。

実施例1

(1) (アルミノキサン(A)の製造)

37.5g(0.15モル)のCuSO₄・5H₂O(0.75モルの水に相当)を250mlのトルエンに懸濁させ、25mlのトリメチルアルミニウム(0.26モル)と63mlのトリイソブチルアルミニウム(0.26モル)の混合液を加え、20℃で7時間反応させた。反応の間にガスの発生が認められた。反応後固形分を濾別し、濾液を、減圧下(10Torr)、室温で濃縮・乾燥し、28gのアルミノキサン(A)を得た。

(2) (エチレンの重合)

1ℓのオートクレーブにトルエン40.0mlを入れ、上記のアルミノキサン(A)2ミリモル、ジシ

クロペンタジエニルジルコニウムジクロリド

0.005ミリモルを順次添加し、エチレン圧8kg/cm²で一定に保ち、50℃で10分間重合を行った。

その後、脱圧し、メタノールを添加することにより重合を停止し、濾過後、25℃で4時間減圧(10Torr)乾燥し、得られたポリエチレンパウダーを秤量したところ、28.8gの収量があった。これを遷移金属1g当たりの活性にすると、378kg・ポリエチレン/g・Zr・hrであった。得られた重合体のメルトインデックス(190℃、2.16kg荷重で測定)は0.05(g/10分)であった。

(1) (アルミノキサン(B)の製造)

上記実施例1(1)において、はじめにトリイソブチルアルミニウムのみを添加し、20℃で2時間反応させた後、トリメチルアルミニウムを滴下し、さらに5時間反応させたこと以外は、実施例1(1)と同様の操作を行った。その結果、36gのアルミノキサン(B)を得た。

(2) (エチレンの重合)

アルミノキサン(A)の代わりに、上記のアルミノキサン(B)を用いたこと以外は、実施例1(1)と同様にして、23.0 gのポリエチレンを得た。活性は30.2 kg・ポリエチレン/g・Zr・hrであった。得られた重合体のメルトインデックスは0.03 (g/10分)であった。

比較例1

(1) (アルミノキサン(C)の製造)

上記実施例1(1)において、トリメチルアルミニウム50 ml (0.52モル)を用い、トリイソブチルアルミニウムは用いなかったこと以外は、実施例1(1)と同様の操作を行った。その結果、アルミノキサン(C)13 gを得た。

(2) (エチレンの重合)

アルミノキサン(A)の代わりに、上記のアルミノキサン(C)5ミリモルとトリイソブチルアルミニウム5ミリモルを用いたこと以外は、実施例1(1)と同様にして、7.2 gのポリエチレンを得た。活性は9.5 kg・ポリエチレン/g・Zr・hrであ

得られた重合体は、プロピレン含量30.1重量%で遷移金属1g当たりの活性は、50.2 kg・ポリマー/g・Zrであった。デカリン中、135℃で測定した固有粘度(η)は0.80 dl/gであった。

比較例2

実施例3において、アルミノキサン(A)の代わりにアルミノキサン(C)とトリイソブチルアルミニウムの1:1(モル比)混合物を用い、これらをアルミニウムとして1.0ミリモル/時間で加えたこと以外は、実施例3と同様にした。

得られた重合体は、プロピレン含量18.4重量%で遷移金属1g当たりの活性は、24.3 kg・ポリマー/g・Zrであり、共重合性及び重合活性が低いことがわかる。また、デカリン中、135℃で測定した固有粘度(η)は1.12 dl/gであった。

(発明の効果)

本発明はの方法によれば、触媒活性が非常に高く、ポリエチレン、ポリプロピレンをはじめ、各

種。得られた重合体のメルトインデックスは0.01 (g/10分)以下であった。

参考例

上記実施例1(1)において、トリイソブチルアルミニウム63 ml (0.52モル)を用い、トリメチルアルミニウムを用いなかったこと以外は、実施例1(1)と同様の操作を行った。その結果、アルミノキサン(D)を得たが、これは、ゲル状になってCuSO₄との分離が困難であった。

実施例3

1.2の連続式オートクレーブに、溶媒としてトルエンを1.2/時間で供給し、エチレンとプロピレンとをエチレン/プロピレン=29/71(モル比)の割合で、流速3.75 l/分にして加え、触媒成分として、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムハイドライドクロリドを、0.01ミリモル/時間、アルミノキサン(A)をアルミニウムとして1.0ミリモル/時間加え、55℃で重合した。なお、全圧は8 kg/cm²となるように調節した。

種のオレフィン系重合体を効率よく製造することができる。

したがって、本発明の方法はポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系重合体の工業的に有利な製造方法として有効に利用される。

特許出願人 出光興産株式会社
代理人 弁理士 大谷 保

